第1卷 第1期　　云南植物研究　　Vol.1,No.1
1979年8月　　ACTA BOTANICA YUNNANICA　　August, 1979

滇产植物的皂素成份研究Ⅳ.

Ⅳ.中药三七的两种皂甙(1)*

伍 明 珠

（中国科学院昆明植物研究所）

摘 要

我们从三七（Panax notoginseng (Burk.) F. H. Chen）根中分离得皂甙A和皂甙C。根据熔点、比旋光度及元素分析、红外、核磁证明皂甙A与S. Shibata[1]等从同属植物人参（Panax ginseng）中分离得到的Ginsenoside-Rg_1（6,20—di—O—β—D—glucosyl—20S—Protopanaxatriol）是同一化合物；皂甙C与Ginsenoside—Rb_2[2]（20S—Proto-panaxadiol—3—〔O—β—D—glucopyranosyl（1→2）—β—D—glucopyranoside〕—20—〔O—α—L—arabino-pyranosyl(1→6)—β—D—glucopyranoside〕）是同一化合物。

三七（Panax notoginseng(Burk.)F. H. Chen）又名田七，金不换，是五加科人参属植物，为我国著名中药，驰名世界。在医药上用为：滋补强壮、止血化瘀、消肿止痛、治气血虚弱、跌打损伤、内出血等。

1937年朱任宏等[3]进行三七化学工作时，获得两种皂甙：三七皂甙A（Arasaponin A），水解后得三七皂甙元A（Arasapogenin A）；三七皂甙B（Arasaponin B），水解后得三七皂甙元B（Arasapogenin B），此甙元B即人参二醇。1971年、1974年日本柴田承二、难波恒雄等分别报道了三七皂甙的薄层层析[4,5]，1977年H. Otsaka等报告[6]应用点滴逆流层析法分析三七含人参皂甙R_{g1}. R_c. R_{b1}，最近魏均娴等报告从三七中分到槲皮素和β谷甾醇葡萄糖甙，及三种待确证的皂甙[9]。

我们在1963年与1975年应用薄层层析，证明了三七根中有多种皂甙存在，且与人参皂甙类似，将其皂甙经酸水解，得到人参二醇和人参三醇[7]）

现在报告三七根中皂甙的分离以及皂甙A．C的鉴定。

---

*1979年5月6日收到、本研究Ⅰ—Ⅲ报见1964—1965年《药学学报》

本工作得到周俊、黄伟光同志的帮助和指导、秦润保同志作元素分析，王德祖、丁靖凯二同志作核磁共振（NMR），红外光谱（IR），均此致谢。

三七根(筋条) 二公斤

↓ 工业酒精回流四次，浓缩酒精，加水

水溶液

↓ 60—90°C石油醚提取三次

石油醚层　　水层

水层 ↓ 正丁醇提取

正丁醇提取物　　水层

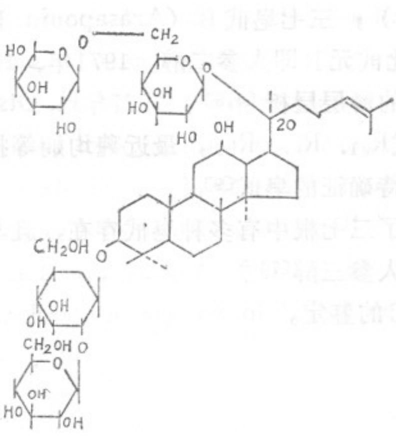
正丁醇提取物 ↓ 硅胶柱层析 正丁醇:乙酸乙酯:水（4:1:2上层）

第一部位　　第二部位

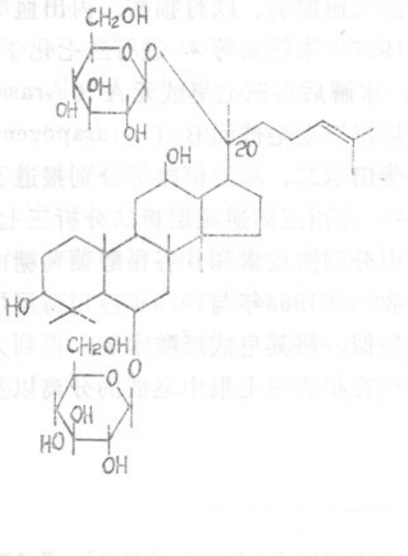
第一部位 ↓ 硅胶柱层析 $CHCl_3:MeOH:ACOEt:H_2O$ 2：2：4：1下层

第二部位 ↓ 硅胶柱层析 $CHCl_3:MeOH:H_2O$ 65:35:10下层

皂甙A_1　　皂甙A　　皂甙B　　皂甙C



Ginsenoside-R_{b2}



Ginsenoside-R_{g1}

皂甙A：$C_{42}H_{72}O_{14}$ $2H_2O$ m.p. 194°—196°C $[\alpha]_D+28.5\pm3°$（C＝0.7吡啶），红外光谱显示在3400cm^{-1}有强的羟基吸收峰，1620cm^{-1}有双键，1015cm^{-1}，1040cm^{-1}，1075cm^{-1}，890cm^{-1}为β—D—哌喃糖甙的特征吸收峰。此化合物用酸水解，所得甙元与人参三醇（Panaxatriol）一致，水解液经B_aCO_3中和后，纸层析只检查出葡萄糖。A的乙酰化合物$C_{62}H_{92}O_{24}$ m.p. 242°—243°C，红外光谱无羟基吸收峰，在1740cm^{-1}，1760cm^{-1}，1225cm^{-1}，1248cm^{-1}有强乙酰基吸收峰。核磁共振谱除在δ0.946—1.174显示6个甲基外，尚有δ1.585，1.643（各3H单峰）示为侧链双键旁两个甲基，δ2.007，2.029，2.093示有十个乙酰基。以上理化及光谱数据均与S. Shibata等从同属植物人参（Panax ginseng）中分离到的Ginsenoside-Rg_1相符[1]。

皂甙C：$C_{53}H_{90}O_{22}$ $4H_2O$，$[\alpha]_D+2.95°$（C＝1.35甲醇），m.p. 200—202°红外光谱在3400cm^{-1}至3600cm^{-1}显示出强的羟基吸收峰，1630cm^{-1}（C＝C）在1025cm^{-1}，1040cm^{-1}，1072cm^{-1}，890cm^{-1}示为β—D—哌喃糖甙特征峰。C甙用酸水解，甙元与已知人参二醇(Panaxadiol)一致。水解液用$A_{g2}CO_3$中和后纸层析检查为葡萄糖和阿拉伯糖。此甙用50%醋酸处理，得到单一白色粉末，其熔点、比旋光度、薄层层析的R_f值均与文献[8]报导的Prosapogenin一致，即有两个葡萄糖保留在原人参二醇C_3位上，而C_{20}—OH已被50%醋酸水解[2]。皂甙C用Hakomori法[2]甲基化得到白色粉末，$C_{66}H_{116}O_{22}$ m.p. 88°—92°C，其红外光谱在3450cm^{-1}处仍显示出羟基吸收峰，核磁共振谱亦表示在δ1.963处有一个羟基可被重水交换。它是在C_{12}位上羟基[2]。综上所述，皂甙C与R_{b2}是同一化合物[2]。

实　验　部　分

熔点以微量熔点仪测定（未经校正）。红外用IR—450型红外光谱仪；核磁共振谱用WH—90型核磁共振波谱仪；薄层层析用硅胶G板；溶剂系统：1.正丁醇：乙酸乙酯：水：（4：1：2上层）；2.正丁醇：醋酸：水（4：1：5上层）；3.氯仿：甲醇：水（65:35:10下层）；4.氯仿:乙醚（6:4）；6.氯仿：甲醇：乙酸乙酯:水（2:2:4:1）。显色剂：1.醋酐：硫酸（12:1）；2.10%H_2SO_4。纸层析用Whaterman NO 1。显色剂：邻苯二甲酸苯胺。

一、分离提取：

市售三七根（商品名：筋条）两公斤用热工业酒精回流提取4次，每次4小时。合并提取液，真空回收乙醇，残渣以石油醚提取3次，水溶液再以正丁醇提取4次合并后浓缩至干，得到正丁醇提取物227克，用甲醇溶解后，以丙酮沉淀，产物197.5克（粗皂甙）。粗皂甙50克用硅胶柱层析（溶剂1）获得两大部分：第一部分再用硅胶柱层析（溶剂5）反复制备纯后获得皂甙A_1和A；第二部分硅胶柱层析（溶剂3）获得皂甙B和C。

二、皂甙A的鉴定：

1.皂甙A：从$CHCl_3$—MeOH中得白色粉末，m.p. 194°—196°C，$[\alpha]_D+28.5\pm3°$

（C＝0.7吡啶）。红外光谱强吸收 ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400 cm^{-1}（OH），1620cm^{-1}，（C＝C）1015 cm^{-1}，1040 cm^{-1}，1075 cm^{-1}，890 cm^{-1}（β—D—呱喃糖甙）。元素分析：$C_{42}H_{72}O_{14}\cdot 2H_2O$计算值(%)：C60.26；H9.15。分析值(%)；C59.98；H9.15。

2.皂甙A的十乙酰化合物：称取皂甙A60mg加入3ml吡啶，15ml醋酐在室温下静置24小时，倾入冰水中，乙醚提取，水洗乙醚层，浓缩乙醚，用氯仿——乙醇重结晶，得针状结晶m.p. 242°—243°C，红外光谱强吸收 ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：无羟基吸收峰，1740 cm^{-1}，1760cm^{-1}，1225cm^{-1}，1248cm^{-1}（OAc）。核磁共振谱($CDCl_3$ TMS为标准)：

δ0.946（9H），1.017（6H），1.74（3H）$—\overset{|}{\underset{|}{C}}—CH_3$（全部单峰）；$—\overset{|}{C}=\overset{|}{C}—CH_3$：δ1.585，1.643（各为3H单峰）$—O—\underset{\|}{\overset{}{C}}—CH_3$（O）：δ2.007（12H），2.028（15H），2.093（3H）（所有单峰）。元素分析：$C_{62}H_{92}O_{24}$；计算值(%)：C60.97，H7.59；分析值（%）：C60.93，H7.39。

3.皂甙A的水解：皂甙A46.6毫克加入5%H_2SO_4（50%含水乙醇）8毫升在90°C水浴上回流6小时，用水稀释后用乙醚提取，并用水洗乙醚层，浓缩乙醚至干。经薄层层析（溶剂4）检查，Rf值与人参三醇一致。水解液用$BaCO_3$中和、过滤、真空干燥后用Whaterman NO 1泸纸上行层析（溶剂2.3），与标准葡萄糖比较，示为葡萄糖。

三、皂甙C的鉴定：

1.皂甙C，从EtOH—BuOH（1：5）中得到白色粉末m.p. 200°—202°C $[\alpha]_D$ D＋2.95°C（C＝1.35甲醇）。红外光谱强吸收 ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400 cm^{-1}，3600 cm^{-1}（OH），1630cm^{-1}（C＝C），1025cm^{-1}，1040cm^{-1}，1072cm^{-1}（890cm^{-1}（β—D—呱喃糖甙）。元素分析：$C_{53}H_{90}O_{22}\cdot 4H_2O$；计算值（%）：C55.23，H8.58；分析值（%）：C55.14，H8.42。

2.皂甙C的盐酸水解：C15mg取4NHCl 2毫升和50%二氧陆环3毫升在水浴上加热4小时后，加水以$CHCl_3$提取，提取物用薄层层析检查，桔黄色斑点的Rf值与人参二醇一致，水解溶液部分用Ag_2CO_3中和，过滤，真空干燥，用纸层折与标准L＋阿拉伯糖，葡萄糖比较，检查出葡萄糖和阿拉伯糖。

3.皂甙C的醋酸部分水解：C以50%AcOH在70°C水浴上回流4小时形成沉淀，过滤，并用水洗，干燥后在$CHCl_3$—MeOH中得白色粉末，m.p. 264°—266°C$[\alpha]_D$—20.0°（C＝0.64吡啶）。红外光谱强吸收 ν_{max}^{KBr} cm^{-1}，3360cm^{-1}(OH)，1620cm^{-1}(C＝C)，薄层层折（溶剂3）：Rf：0.50。

4.皂甙C的甲基化：根据Hakomori的方法得到C甙——十三甲基醚，m. p. · 88°—92°C，红外光谱强吸收 ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3450cm^{-1}(OH)，1630cm^{-1}(C＝C)，2830cm^{-1}，

$1435cm^{-1}$ (O—CH_3)；核磁共振谱 $CDCl_3$ 溶剂：δ 0.86—1.1（3H×5CH_3）1.40（3H×CH_3）1.59（3H×CH_3）1.78（3H×CH_3）3.34—3.63（3H_1×13OCH_3）。元素分析：$C_{66}H_{116}O_{22}$，计算值(%)：C 62.83，H 9.20；分析值（%）：C 62.62，H 9.07。

参　考　文　献

〔1〕Y. Nagai, O. Tanaka, and S. Shibata, Tetrahedron, 27.881 (1971)

〔2〕S. Sanada, N. Kondo, J. Shoji, O. Tanaka, and S. Shibata, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 22：421(1974)

〔3〕赵承瑕、朱任宏：中药三七之两种皂甙 1. Chin. J. Physiol, 12(1)59—66. (1937)

〔4〕安藤利夫、田中治、柴田承二：药用人参及有关生药皂甙元及皂甙的比较。生药学杂志：25(1)：28. (1971)

〔5〕难波恒雄，吉崎正雄，富森毅：人参及其近缘生药的化学以及生物化学的品质评价。药学杂志 94（2）252—260(1974)

〔6〕Hideaki Otsaka; Yukio Morita; Yukio Ogihara; Shoji Shibata, Planta Med. 32(1) 9—17(1977)

〔7〕云南省植物研究所：人参属植物的三萜成份和分类系统、地理分布的关系。植物分类学报 13（2）29—48（1975）

〔8〕S. Shibata, T. Ando, and O. Tanaka, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 14, 1157 (1966)

〔9〕魏均娴等1978年上海地区药学会论文摘要。

STUDIES ON THE SAPONINS COMPONENTS OF PLANTS IN YUNNAN Ⅳ.

TWO SAPONINS OF PANAX NOTOGINSENG(1)

Wu Ming-zhu

(Kunming Institute of Botany, Academia sinica)

ABSTRACT

Two dammarane-type saponins, that saponin A and saponin C have been isolated from the rhizome of Panax notoginseng (Burk.) F. H. Chen, and have been identified as ginsenoside Rg_1 (6, 20-di-O-β-D-glucosyl-20S-protopanaxatriol), and ginsenoside-Rb_2 (20S-protopanaxadiol-3-〔O-β-D-glucopyranosyl (1→2)-β-D-glucopyranoside〕-20-〔O-α-L-arabinopyanosyl (1→6)-β-D-glucopyranoside〕 respectively.